

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-054721

(43)Date of publication of application : 27.02.2001

(51)Int.Cl.

B01D 53/70  
B01D 53/86  
B01J 27/18  
C07B 35/06  
C07B 37/06  
C07C 19/08  
C07C 19/10

(21)Application number : 2000-147861

(71)Applicant : KASHIYAMA KOGYO KK

(22)Date of filing : 19.05.2000

(72)Inventor : KATO TOSHIKI

(30)Priority

Priority number : 11157315 Priority date : 04.06.1999 Priority country : JP

## (54) METHOD AND DEVICE FOR DECOMPOSING FLUOROCARBONS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To detoxify the waste gas containing fluorocarbons with high decomposition efficiency and at a low running cost while ensuring safety.

SOLUTION: In the decomposition method of the fluorocarbons for detoxifying the fluorocarbons, the waste gas containing the fluorocarbons is passed through discharge plasma, then brought into contact with a fluorocarbon decomposition catalyst. Moreover, oxygen and/or hydrogen are mixed to the waste gas containing the fluorocarbons at one or more places among an inlet of a discharge plasma reactor, inside of the discharge plasma reactor, an inlet of a catalyst reactor and inside of the catalyst reactor.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-54721

(P2001-54721A)

(43) 公開日 平成13年2月27日 (2001.2.27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
B 0 1 D 53/70		B 0 1 D 53/34	1 3 4 E
53/86	Z A B	B 0 1 J 27/18	A
B 0 1 J 27/18		C 0 7 B 35/06	
C 0 7 B 35/06		37/06	
37/06		C 0 7 C 19/08	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-147861 (P2000-147861)	(71) 出願人	591255689 檜山工業株式会社 東京都杉並区高円寺南1丁目32番3号
(22) 出願日	平成12年5月19日 (2000.5.19)	(72) 発明者	加藤 利明 東京都杉並区高円寺南1-32 檜山工業株式会社本社内
(31) 優先権主張番号	特願平11-157315	(74) 代理人	100102532 弁理士 好宮 幹夫
(32) 優先日	平成11年6月4日 (1999.6.4)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

↑  
最初の出願日

(54) 【発明の名称】 フロン類の分解方法および分解装置

(57) 【要約】

【課題】 PFC、CFC、HFC、HCFC等のフロン類を含有する排ガスを、高い分解効率と安いランニングコストで安全性を確保しながら無害化処理することができるフロン類の分解方法と分解装置を提供する。

【解決手段】 フロン類を無害化するフロン類の分解方法において、フロン類を含有する排ガスを、放電プラズマ中を通過させた後、フロン分解触媒に接触させ、さらにフロン類を含有する排ガスに対して、放電プラズマ反応器の入口、放電プラズマ反応器内、触媒反応器の入口および触媒反応器内の内の1箇所または2箇所以上において酸素および/または水素を混合することを特徴とするフロン類の分解方法および分解装置。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フロン類を無害化するフロン類の分解方法において、フロン類を含有する排ガスを、放電プラズマ中を通過させた後、フロン分解触媒に接触させることを特徴とするフロン類の分解方法。

【請求項2】 請求項1に記載のフロン類の分解方法において、フロン類を含有する排ガスに対して、放電プラズマ反応器の入口、放電プラズマ反応器内、触媒反応器の入口および触媒反応器内の内の1箇所または2箇所以上において酸素および/または水素を混合することを特徴とするフロン類の分解方法。

【請求項3】 前記フロン類がPFC（パーフルオロ化合物）類、CFC（クロロフルオロカーボン）類、HFC（ハイドロフルオロカーボン）類、HCFC（ハイドロクロロフルオロカーボン）類の内の1種、あるいはこれらの内2種以上が混入するガスであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のフロン類の分解方法。

【請求項4】 前記フロン分解触媒が、りん酸アルミニウム、りん酸ホウ素、りん酸系酸化物、チタン酸系酸化物、タングステン酸系酸化物の内の1種、または2種以上の混合物であることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載のフロン類の分解方法。

【請求項5】 前記放電プラズマが、無声放電またはコロナ放電により生成する常圧・低温プラズマであることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載のフロン類の分解方法。

【請求項6】 フロン類を無害化するフロン分解装置において、少なくとも放電プラズマ反応器とフロン分解触媒層を設けた触媒反応器から成り、該放電プラズマ反応器の排ガス入口、放電プラズマ反応器内、触媒反応器の入口および触媒反応器内の内の1箇所または2箇所以上に、酸素および/または水素の導入手段を設けたことを特徴とするフロン類分解装置。

【請求項7】 フロン類を無害化するフロン分解装置において、少なくとも反応器内壁にフロン分解触媒層を設けた放電プラズマ反応器から成り、該プラズマ反応器の排ガス入口または反応器内に、酸素および/または水素の導入手段を設けたことを特徴とするフロン類分解装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば半導体デバイスや液晶ディスプレイデバイスの製造装置より排出される排ガス中に含まれる有害ガス、特にPFC、CFC、HFC、HCFC等のフロン類の処理技術に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、半導体、電子関連産業の発展と共に半導体デバイスや液晶ディスプレイデバイスの製造装

置が増加しつつあり、これらの製造装置内では多種類の有害あるいは引火性、爆発性のある危険度の高いガス、さらにはオゾンホールの原因となる等の地球環境を害するガスが使用されている。そしてこれらの装置から排出される排ガスは、完全に反応あるいは分解されず、極端な場合は殆どが分解されずに排出されているケースがあり、これを無害化する処理装置が必要不可欠である。

【0003】 これら有害ガスの中でも、フロン類は化学的に非常に安定なため、分解には大きなエネルギーを必要とし、効率の良い適切な分解方法や分解装置がないのが現状である。

【0004】 従来のフロン類の分解方法としては、先ず、燃焼法が知られている。これは処理すべきフロン類に燃料と酸素を混合し、燃焼熱と燃焼炎中のラジカルの活性を利用して分解する。そのため、高温が必要であり、特に窒素や空気等の希釈ガスを伴う場合は、これらのガスを含めてガス全体の温度を上げる必要があり、エネルギー効率が非常に悪かった。

【0005】 また、熱分解法があるが、これもフロン類の分解温度までヒータ等で昇温してフロン類を分解させる方法で、上記燃焼法よりもさらに高温が必要であった。そして、分解温度の比較的高いフロン類を分解する際には、 $\text{NO}_x$ を副生するためこの処理も問題となっていた。

【0006】 よりエネルギー効率の良い方法として、熱反応を利用した方法がある。これは、酸化カルシウム等と燃焼よりも低い温度で反応させ、弗化カルシウム等の無害な物質に変換させるものである。この方法は、生石灰等の反応剤が消耗品であるため、頻繁に補充しなければならず、ランニングコストが高価になる欠点がある。ランニングコストを下げる手段として、触媒を使用する方法（特開平11-70322号公報、特開平10-263365号公報等参照）もあるが、触媒の寿命が短く、分解効率が低いため、大型の反応管が必要となってしまう。また、この反応管を700℃以上の反応温度に保持しなければならないので、エネルギーコストも熱分解法程ではないが掛かってしまうという欠点がある。

【0007】 さらに、常温で分解する方法として、コロナ放電、無声放電を利用した非熱平衡常圧放電プラズマによる分解方法（例えば、特開平10-28836号公報参照）も提案されているが、50%程度までは簡単に分解するものの、一旦分解したラジカルの再結合が起るために分解効率を上げるのが難しいといった欠点があった。

【0008】 さらに、プラズマによる分解効率を高めるため、触媒を併用した分解方法と分解装置が、例えば特開平11-114359号公報に開示されている。ここで使用しているプラズマ分解装置は、図5に示したように、円筒状プラズマ分解装置のプラズマ処理室59内に粒状の多孔質吸着剤53と強誘電体物質54を充填し、

処理室59内の内部電極51と外部電極52の両極間に電源55から高電圧を印加してプラズマを発生させている。処理室59の両端は、孔の開いた押え板57で吸着剤53と誘電体54を保持し、テフロン（登録商標）製のキャップ56で、Oリング58を介して気密を保持している。有害ガスを含んだ排ガスは矢印aの方向に流入し、処理室59内でプラズマを浴び、触媒と接触し、分解されて矢印bの方向に浄化ガスとして排出されるようになっている。

【0009】そして、この装置を使用した分解方法によって、フロン類、ハロン類、炭化水素類、有機酸類等の揮発性有害物質を含有する排ガスを効率よく処理して無害化できるとしている。しかし、この方法は、プラズマ処理室内全部に触媒（多孔質吸着剤と強誘電体物質）を充填したため、通気抵抗が大きく、排ガスが通りにくく、処理量を増やすのが難しい。また触媒が劣化した時には、プラズマ処理室も分解しなければならないという欠点があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、このような問題点を鑑みてなされたもので、ハロゲン系ガスの中でも、特に、PFC、CFC、HFC、HCFC等のフロン類を含有する排ガスを、高い分解効率と安いランニングコストで安全性を確保しながら無害化処理することができるフロン類の分解方法と分解装置を提供することを主たる目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明の請求項1に記載した発明は、フロン類を無害化するフロン類の分解方法において、フロン類を含有する排ガスを、放電プラズマ中を通過させた後、フロン分解触媒に接触させることを特徴とするフロン類の分解方法である。

【0012】このように、プロセスより排出される排ガス中に含まれるフロン類にコロナ放電、無声放電等のプラズマにより分解反応を起こさせ、一部ハロゲンが遊離した中間分解物質を得る。そして、この中間分解物質が再結合等で再び難分解性物質になってしまう前にフロン分解触媒に接触させれば、分解途中の中間分解生成物は再結合することなく、次々と触媒表面の活性点に吸着され、触媒活性により分解が促進される。分解後のフロン類は最終分解生成物としてほぼ全量がF<sub>2</sub>、C、CO<sub>2</sub>およびHFにまで分解され、無害化することができ、有害ガスの排出量を著しく低減することができると共に、安全性を確保して排ガス処理能力の向上を図ることができる。すなわち、プラズマと触媒の2段で処理することによって、高電圧の印加や頻繁な触媒の交換は必要なく、処理能力も高いので、従来の各種処理方法と比較して設備費もランニングコストも低減化し、排ガス処理のコストダウンを図ることもできる。

【0013】この場合、請求項2に記載したように、請求項1に記載のフロン類の分解方法において、フロン類を含有する排ガスに対して、放電プラズマ反応器の入口、放電プラズマ反応器内、触媒反応器の入口および触媒反応器内の内の1箇所または2箇所以上において酸素および/または水素を混合することが好ましい。

【0014】このようにフロン類を含有する排ガスに対して、放電プラズマ反応器の入口または放電プラズマ反応器内において酸素を添加すれば、プラズマ中にオゾンや酸素ラジカルも共存するようになり、フロン類の炭素-ハロゲン結合を切断し易く働くため、酸化分解促進剤として有効で、フロン類の分解率を著しく向上させることができる。

【0015】そしてプラズマ中への水素の添加は、例えば、プラズマによってCF<sub>4</sub>からFの抜けたCF<sub>3</sub>等に作用してCHF<sub>3</sub>等の安定な状態を作り出す。そのためFとの再結合を阻止する役割を果たすと共に、CHF<sub>3</sub>等の水素を含むフロン類は含まないフロン類に比べて分解温度がかなり低温になるため、水素もフロン類の還元分解促進剤として有効に働き、フロン類の分解率を高めることができる。

【0016】さらに、酸素および水素を添加すれば、プラズマ中で前記各単独添加効果を発揮すると共に、相乗効果として酸化還元分解速度が促進され、分解率が向上し、より一層分解の進んだ低次の中間分解生成物が得られるようになる。

【0017】続いて、これら中間分解生成物を触媒反応器に導入してフロン分解触媒と接触させるが、この触媒反応器においても、酸素および/または水素が中間分解生成物と共存した状態で、触媒は活性化され、触媒活性を持続すると共に、中間分解生成物は再結合することなく触媒活性によって最終的な分解生成物にまで分解することができる。

【0018】酸素が共存する場合は、最終的に炭素はCO<sub>2</sub>となって排出され、水素が共存すれば炭素は炭化水素(C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>)となって排出される。フッ素は、水素が共存すれば多くはフッ化水素(HF)として排出されるが、そうでない場合は、フッ素ガス(F<sub>2</sub>)として排出される。酸素と水素が共存すればCO<sub>2</sub>、HF、H<sub>2</sub>Oが排出される。このように、酸素および/または水素の添加によってフロン類の酸化還元分解を促進し、中間分解生成物の再結合を排除して、分解率の向上を図ることができる。

【0019】さらに、この場合、請求項3に記載したように、フロン類を、PFC（パーフルオロコンパウンド）類、CFC（クロロフルオロカーボン）類、HFC（ハイドロフルオロカーボン）類、HCFC（ハイドロクロロフルオロカーボン）類の内の1種、あるいはこれらの内2種以上が混入するガスとすることができる。このように、本発明の処理の対象となるフロン類が、PF

C類、CFC類、HFC類、HCFC類の内の1種、あるいはこれらの内2種以上で、それぞれがプロセスより排出される排ガス中に単独あるいは混合状態で存在しても、これらは前記本発明の分解方法によってほぼ完全にF<sub>2</sub>、C、CO<sub>2</sub>およびHFにまで分解することができる。

【0020】また、本発明の請求項4に記載したように、フロン分解触媒を、りん酸アルミニウム、りん酸ホウ素、りん酸系酸化物、チタン酸系酸化物、タングステン酸系酸化物の内の1種、または2種以上の混合物とすることができ、このような触媒、例えば粒状多孔質触媒を、円筒状反応器に充填して触媒層とし、あるいは円筒状反応器の内壁に焼き付けて触媒層を形成すれば、高い接触効率でフロン類を分解することができる。

【0021】そして、請求項5に記載したように、放電プラズマを、無声放電またはコロナ放電により生成する常圧・低温プラズマとすることができる。このように、放電プラズマを、無声放電またはコロナ放電により生成する常圧・低温プラズマとすれば、電子温度が分子やイオンより選択的に高温になっているいわゆる非熱平衡プラズマであって、低濃度フロン類を含む排ガスの選択的分解ができるため、分解浄化処理には極めて有効である。

【0022】次に本発明の請求項6に記載した発明は、フロン類を無害化するフロン分解装置において、少なくとも放電プラズマ反応器とフロン分解触媒層を設けた触媒反応器から成り、該プラズマ反応器の排ガス入口、プラズマ反応器内、触媒反応器の入口および触媒反応器内の内の1箇所または2箇所以上に、酸素および/または水素の導入手段を設けたことを特徴とするフロン類分解装置である。

【0023】このような装置とすれば、安価に構成できると共に、放電プラズマ反応器で生成した中間分解生成物を再結合させることなく直ちに触媒反応器で最終分解生成物にまで分解することができる。加えて、酸素および/または水素を添加することによって分解効率と最終分解生成物の収率の向上を図ることができる。従って有害ガスの排出量を著しく低減することができ、殆ど大気汚染を起こすことのないフロン類分解装置となると共に、従来の各種処理方法と比較して設備費もランニングコストも低減化し、排ガス処理のコストダウンを図ることのできるフロン類分解装置となる。

【0024】そして本発明の請求項7に記載した発明は、フロン類を無害化するフロン分解装置において、少なくとも反応器内壁にフロン分解触媒層を設けた放電プラズマ反応器から成り、該プラズマ反応器の排ガス入口または反応器内に、酸素および/または水素の導入手段を設けたことを特徴とするフロン類分解装置である。

【0025】このような装置とすれば、フロン分解触媒層を加熱する必要はなく、エネルギーコストの低減が可

能となると共に排ガスの通気抵抗が低下し、処理量を増加することができるフロン類分解装置となる。

【0026】以下、本発明についてさらに詳細に説明する。本発明者は、各種プロセスから発生する排ガスに含まれる有害ガスの内、特に処理が難しいPFC、CFC、HFC、HCFC等のフロン類の処理に適した分解方法と分解装置について、種々調査、検討を重ねた結果、フロン類を放電プラズマ中を通過させた後、フロン分解触媒層を通せば、容易にフロン類を無害のハロゲン化水素、CO<sub>2</sub>等にまで分解できることを知見し、諸条件を精査して本発明を完成させたものである。

【0027】本発明の対象とした有害ガスは、各種プロセスから排出される排ガス中に含まれるPFC、CFC、HFC、HCFC等のフロン類であって、具体的にはPFC（パーフルオロコンパウンド）類としてCF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>、NF<sub>3</sub>、SF<sub>6</sub>等、CFC（クロロフルオロカーボン）類としてCFC<sub>13</sub>、CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>Cl、C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>Cl等、HFC（ハイドロフルオロカーボン）類としてCHF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>等、HCFC（ハイドロクロロフルオロカーボン）類としてCF<sub>2</sub>HCl、C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>HCl<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>HCl等が挙げられ、これらの内の1種あるいは2種以上が混入するガスとすることができる。

【0028】このように、本発明の処理の対象となるフロン類が、PFC類、CFC類、HFC類、HCFC類の内の1種、あるいはこれらの内2種以上で、それぞれがプロセスより排出される排ガス中に単独あるいは混合状態で存在しても、これらは前記分解方法によってほぼ完全にF<sub>2</sub>、C、CO<sub>2</sub>およびHF等にまで分解することができ、無害化することができる。

【0029】本発明のフロン類の分解方法の特徴は、フロン類を含有する排ガスを、放電プラズマ中を通過させた後、フロン分解触媒に接触させることにある。すなわち、本発明では、CF<sub>4</sub>等のフロン類をより低エネルギーで簡単な分解装置で分解するため、先ず、例えば無声放電、コロナ放電、パルス放電等の常圧・低温プラズマを利用して、一部ハロゲンが遊離した中間分解物質を得、これが再結合等で再度難分解性物質になってしまう前にフロン分解触媒で完全に分解するようにしたものである。

【0030】従来の技術によれば、フロン類の中で化学的に最も安定で分解の難しいCF<sub>4</sub>ガスが、燃焼では1200℃、熱分解では1400℃で分解し、触媒や熱反応によると、700℃程度まで低減されていることが知られている。また、触媒によれば700℃程度が限界に近く、CF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>等はいずれも分解開始温度に差がない（燃焼法では分解温度に大きな差を生じる）ことから、触媒による分解の場合は、CF<sub>4</sub>→CF<sub>3</sub>+F、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>→C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>+F、C<sub>3</sub>F

10

20

30

40

50

$8 \rightarrow C_3 F_7 + F$ 、 $C_4 F_{10} \rightarrow C_4 F_9 + F$ といった式で表されるように、1個のフッ素が炭素から引き抜かれる反応が全体の反応を決めており、それ以降の分解は、連鎖的に起こることを示唆している。この点に注目すると、触媒による分解の温度を下げることはかなり限界に近いことが推定される。

【0031】一方、無声放電、コロナ放電やパルス放電等の非熱平衡プラズマを使うと、最も分解の難しい $CF_4$ ガスでさえ、比較的簡単に50%程度の分解率が得られている。ところがパワーと分解率は比例せず、90%を超える分解率を得るためにはかなり過剰のエネルギーが必要になってくる。このことは、分解したガスが再結合して再び元の $CF_4$ に戻っていることを示唆している。

【0032】本発明は、これらの現象に注目して発想したもので、プラズマにより $CF_4$ その他のフロン類からフッ素ラジカルの引き抜きを行い、この状態において途中まで分解されたフロン類（中間分解生成物）をフロン分解触媒に曝すことで一気に分解を進めようというものである。この二つの技術は、このように相互にそれぞれの欠点を補完するもので、触媒の側から見ると、プラズマを利用することで触媒の温度を低く設定でき、その結果熱エネルギーコストの低減、触媒の熱劣化の抑制（寿命の向上）、触媒の分解率の向上（使用量の節約）が図られることになる。また、逆にプラズマの側からみると、低い分解率の条件でも、触媒との併用で再結合を防止して、分解率の向上が図られるという効果が得られる。

【0033】常圧プラズマには集塵機等に用いられるコロナ放電、パルス放電やオゾンナイザーに用いられる無声放電等、非熱平衡プラズマが用いられる。これらは常圧ガスで使うことができ、例えば窒素ガス中に数%混入するフロン類を選択的に分解することができる。このプラズマによれば、例えば $CF_4$ からFが抜けた $CF_3$ 等の不安定な状態の分子が比較的長時間空間に止まると言われている。これらの分解反応は、交流電界の周波数、印加時間等を適切に設定することで促進される。一定以上の分解反応が進むと分解生成物同士の結合反応も頻繁に起こるようになるため、見掛け上反応速度が鈍るように見えることもある。

【0034】そして、本発明では、フロン類を含有する排ガスに対して、放電プラズマ反応器の入口、放電プラズマ反応器内、触媒反応器の入口および触媒反応器内の1箇所または2箇所以上において酸素および/または水を混合することによって分解を促進し、分解率を向上させることができる。

【0035】先ず、プラズマ中において酸素が共存すると、フロン類とは別にオゾンや酸素ラジカルが発生し、共存するようになる。これらは、炭素等に結合したハロゲン類に影響を及ぼし、炭素との結合を切り易く働いた

め、酸化反応を主とした分解促進剤として有効である。勿論、酸素がなくても $F_2$ 、Cまで分解は可能であるが、用いると $CO_2$ 、HFまでより高い分解率で分解することができる。

【0036】水素の添加は、プラズマによって、例えば、 $CF_4$ からFの抜けた $CF_3$ 等に対し、原子量が軽く、原子半径、分子半径が他のガスと比較して極端に小さいため、かなり速い速度で動き回っていち早く動きかけ、 $CHF_3$ 等の安定な状態を作り出す。そのためFとの再結合を阻止する役割を果たし、 $CHF_3$ 等の水素を含むフロン類は水素を含まないフロン類に比べて分解温度がかなり低温になるため、これも還元反応を主とした分解促進剤として結果的に有効に働くことになる。水素も酸素と同様に分解に必須ではないが、使用することにより分解温度を低減し、分解率を向上させることができる。

【0037】次に、プラズマ中に酸素と水素を同時に共存させた場合は、前記各単独添加効果を発揮すると共に、相乗効果として酸化還元分解速度が促進され、分解率が向上し、より一層分解の進んだ低次の中間分解生成物が得られるようになる。

【0038】続いて、以上のように、フロン類を放電プラズマ反応器を用いてプラズマ中で分解処理を行った後、触媒反応器に導入してフロン分解触媒と接触させれば、分解途中の中間分解生成物は再結合することなく、次々と触媒表面の活性点に吸着される。吸着されたフロン類は触媒能の助けを借り、次々と分解が促進される。分解後のフロン類は最終分解生成物として炭素(C)とフッ素ガス( $F_2$ )等に分解される。

【0039】この触媒反応器においても、酸素および/または水素が中間分解生成物と共存する状態で、触媒は活性化され、触媒能を持続すると共に、中間分解生成物は再結合することなく触媒によって最終的な分解生成物にまで分解される。酸素が共存する場合は、最終的に炭素は $CO_2$ となって排出され、水素が共存すれば炭素は炭化水素( $C_n H_{2n+2}$ )となって排出される。フッ素は、水素が共存すれば、多くはフッ化水素(HF)として排出されるが、そうでない場合は、フッ素ガス( $F_2$ )として排出される。長時間の反応で触媒が劣化する場合は、触媒の活性点にフッ素等のハロゲンが結合したまま離れなくなってしまうことがあり、水素の共存はそれを防ぐ再活性化作用がある。酸素と水素が共存すれば $CO_2$ 、HF、 $H_2 O$ が排出される。

【0040】この酸素および/または水素の添加によるフロン類の分解促進効果を挙げるには、フロン類の分子組成、放電プラズマ反応器と触媒反応器の反応条件、触媒の種類等を考慮して、添加ガスの種類、添加量、添加する位置等を適切に組み合わせることが必要である。以上述べたように、酸素および/または水素の添加によってフロン類の酸化還元分解を促進し、中間分解生成物の



再結合を排除して、分解率の向上を図ることができる。

【0041】次に、本発明において使用される触媒の種類としては、触媒単独でフロン類の分解に効果のあるものであれば、本発明では全て有効に働く。フロン類の場合は、強い酸性を有するりん酸、ホウ酸、硝酸系の塩が有効であるが、りん酸アルミニウム、りん酸ホウ素等は特によく知られている。また、りん酸系酸化物、チタン酸系酸化物、タングステン酸系酸化物として、りん酸担持 $TiO_2$  ( $HPO_4/TiO_2$ )、 $TiO_2/SiO_2$ 、 $WO_3/Al_2O_3$  等が有効であることが確認されている。

【0042】また触媒接触反応温度は、前段の放電プラズマ反応器における反応条件、触媒の種類、フロン類の種類、分解促進添加ガスの種類等によっても異なるが、常温～700℃と比較的低温で反応できることが多く、触媒寿命も長期間保持させることができる。

【0043】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について添付した図面に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。ここで、図1は本発明のフロン類分解装置の構成例を示す概要図である。

【0044】図1に示したように、本発明のフロン類分解装置1は、例えば、少なくとも放電プラズマ反応器2とフロン分解触媒層を設けた触媒反応器3から成り、該放電プラズマ反応器2の入口側9に排ガス導入管4を、触媒反応器3の出口に浄化ガス排出管7を、そして、放電プラズマ反応器の入口、放電プラズマ反応器2内、触媒反応器の入口側15および触媒反応器3内の内の1箇所または2箇所以上に、酸素導入管5および/または水素導入管6を設けたものとなっている。そして、放電プラズマ反応器2と触媒反応器3を繋ぐ配管の途中に中間サンプリングポート8を設けて放電プラズマ反応器2で生成する中間分解生成物の試料を採取出来るようになっている。

【0045】そして、放電プラズマ反応器2は、図2に示したように、アルミナ・セラミックス製反応管11の内部にニクロム線のコイル電極12を設け、高圧パルスが発生する交流電源14に接続し、反応管11の外周にはステンレス板の接地電極13を巻つけて、無声放電による放電プラズマを発生可能としている。また、反応管11の片端は、放電プラズマ反応器の入口となり、排ガス導入管4を接続し、他端は分解反応後のガスを放出するようになっている。

【0046】触媒反応器3は、図3に示したように、粒状のフロン分解触媒21を充填した触媒容器24の外周に加熱ヒータ22を設け、断熱材23で保温している。触媒容器24の一端は触媒反応器入口側15であって、プラズマ反応器からの配管を接続し、他端から分解反応後の浄化ガスを浄化ガス排出管7から排出するようになっている。

【0047】本発明のフロン類分解方法は、前記した放電プラズマ反応器2の後段に触媒反応器3を接続したフロン類分解装置1を使用して効率よくフロン類を分解するものである。このような装置を用いて、本発明のフロン類の分解は、以下のようにして行われる。

【0048】各種プロセスから排出されるフロン類を含有する排ガスを、適切な濃度になるまで窒素ガスで希釈し、排ガスポンプ（不図示）を用いて排ガス導入管4を通して放電プラズマ反応器2内へ押し込む。放電プラズマ反応器2においては、内部電極12と接地電極13の間に高圧パルス電圧をかけ、無声放電プラズマを発生させる。ここでフロン類は高温電子のシャワーを受けて分解し、放電プラズマ反応器2の他端から排出され、直ちに触媒反応器3に導入される。触媒反応器3においては、約500℃で、例えばりん酸アルミニウムのようなフロン分解触媒と接触し、分解反応が進行し、最終的には、Cと $F_2$ を生成して無害化される。

【0049】この際、フロン類の分解反応促進剤として、酸素および/または水素ガスの添加が極めて有効である。酸素は酸素ラジカルあるいはオゾンとなって酸化作用を現わし、水素は還元作用を呈し、両者同時添加は、酸化・還元作用を同時に発現する分解作用を現わし、 $CO_2$  およびHFまで、ほぼ100%の分解率で分解することができる。これらのガスの添加位置は、放電プラズマ反応器2の入口、放電プラズマ反応器内、触媒反応器3の入口および触媒反応器内の内の1箇所または2箇所以上とすればよく、フロン類分解促進作用を発揮させることができる。

【0050】次に、本発明の別の実施形態を説明する。これは、図4に示したように構成されたフロン類分解装置1aであって、図2の放電プラズマ反応器2のアルミナ反応管11の内壁に触媒層31を設けて、プラズマ・触媒反応器30を構成し、さらに該反応器30の入口側9の排ガス導入管4に酸素導入管5および水素導入管6を付加したものとなっている。放電プラズマ発生装置は、放電プラズマ反応器2のものと同じ構成である。触媒層31は、例えばフロン分解触媒として有効な粒状多孔質りん酸アルミニウムを1200℃でアルミナ反応管11の内壁に焼き付けたものである。

【0051】本装置1aを使用してフロン類含有排ガスを分解する方法は、プラズマ・触媒反応器30の放電プラズマ発生装置を起動しておいて、排ガス導入管4から排ガスを導入すれば良く、プラズマの電子シャワーを浴び、触媒と接触して効率よく分解することができる。この際、酸素および/または水素を添加すればプラズマによって低次の中間分解生成物まで分解されているので触媒の負荷は軽くなり、フロン分解触媒層を加熱する必要はなく、エネルギーコストの低減が可能となる。また、触媒を内壁に被覆したので、プラズマの発生不良を生じることがないと共に、排ガスの通気抵抗が低いので処理

量を増加することができるフロン類分解装置となる。

【0052】

【実施例】次に、本発明の実施例を挙げて、本発明を詳細に説明するが、これらは本発明を限定するものではない。

（実施例1）図1に示したように、図2の無声放電による放電プラズマ反応器の後段に図3に示した温度制御可能な触媒反応器を直列に接続し、触媒には粒状りん酸アルミニウム（ $\text{AlPO}_4$ ）を充填し、500℃に加熱した。放電プラズマ反応器は10kVで10kHzのパルス電源を用い、反応管はアルミナ・セラミックス製とし、内部電極にはニクロム線のコイルを用い、外部の接地電極にはステンレス板を使用した。

【0053】半導体のドライエッチング装置から排出される窒素ガスで希釈された濃度1%の $\text{CF}_4$ 含有排ガス10slpm (standard liter per minute) を放電プラズマ反応器に導入し、酸素ガスを該反応器入口から1slpm導入して分解させた。

【0054】その結果、浄化ガス中の $\text{CF}_4$ 濃度は検出限界の1ppm以下であった。そして、分解生成物は入口の $\text{CF}_4$ と当量の $\text{CO}_2$ とHFが浄化ガス中に検出され、分解率はほぼ100%を達成した。

【0055】（実施例2）半導体のドライエッチング装置から排出される窒素ガスで希釈された濃度1%の $\text{CF}_4$ 10slpmを放電プラズマ反応器に導入し、酸素ガスを該反応器入口から1slpm導入し、さらに水素ガス0.4slpmを触媒反応器入口から導入して分解させた以外は、実施例1と同様の装置と条件で分解反応を行った。その結果、浄化ガス中の $\text{CF}_4$ 濃度は検出限界の1ppm以下であり、分解生成物は入口の $\text{CF}_4$ と当量の $\text{CO}_2$ とHFが浄化ガス中に検出された。

【0056】（実施例3）半導体のドライエッチング装置から排出される窒素ガスで希釈された濃度1%の $\text{CF}_4$ 10slpmを放電プラズマ反応器に導入し、水素ガス0.4slpmを触媒反応器入口から導入して分解させた以外は、実施例1と同様の装置と条件で分解反応を行った。その結果、浄化ガス中の $\text{CF}_4$ 濃度は検出限界の1ppm以下であり、分解生成物は入口の $\text{CF}_4$ と当量のHFが浄化ガス中に検出された。しかし、 $\text{CO}_2$ は40

【0057】（実施例4）半導体のドライエッチング装置から排出される窒素ガスで希釈された濃度1%の $\text{CF}_4$ 10slpmを放電プラズマ反応器に導入し、水素ガス0.4slpmを放電プラズマ反応器入口から導入し、酸素ガス1slpmを触媒反応器入口から導入して分解させた以外は、実施例1と同様の装置と条件で分解反応を行った。その結果、放電プラズマ反応器出口の排気ガス中には $\text{CHF}_3$ ガスが0.2%検出された。最終浄化ガスの $\text{CF}_4$ 濃度は検出限界の1ppm以下であり、分解生成物は入口の $\text{CF}_4$ と当量の $\text{CO}_2$ とHFが浄化ガス中に検出された。

【0058】（実施例5）図4に示したように、放電プラズマ反応器のアルミナ反応管の内壁に、フロン分解触媒としてりん酸アルミニウムをコーティングし、1200℃で焼き付けて触媒層とした放電プラズマ反応器と触媒反応器を一体型としたプラズマ・触媒反応器を用いた。無声放電プラズマは10kVで10kHzのパルス電源を用いた。ドライエッチング装置から排出される窒素ガスで希釈された濃度1%の $\text{CF}_4$ 含有排ガス10slpmに、酸素ガス1slpmと水素ガス0.4slpmを混入してからプラズマ・触媒反応器に導入して分解させた。

【0059】その結果、浄化ガス中の $\text{CF}_4$ 濃度は検出限界の1ppm以下であった。そして、分解生成物は入口の $\text{CF}_4$ と当量の $\text{CO}_2$ とHFが浄化ガス中に検出され、分解率はほぼ100%を達成した。また、触媒による通気抵抗がないので、さらに処理能力を上げることが可能であった。

【0060】（実施例6、比較例1、比較例2）実施例1と同様の装置にて、図3に示した触媒反応器における各種設定温度での分解率を測定した。まず、窒素ガスで希釈された濃度1%の $\text{NF}_3$ ガス10slpmを放電プラズマ反応器2に導入するとともに、水素0.4slpm、酸素0.4slpmを放電プラズマ反応器2の前で混入させて分解させ、続いて触媒反応器3に通して分解させた。このとき、触媒層の温度を、常温、100℃、200℃、300℃の4通りとした。出口における $\text{NF}_3$ 濃度を測定し、入口濃度との関係から分解率を求めた。その結果、表1に示すような分解率が得られた。

【0061】

【表1】

例No. 触媒設定温度 (℃)	実施例6	比較例1	比較例2
	ガス・触媒	ガスのみ	触媒のみ
	NF <sub>3</sub> 分解率 (%)		
常温	85		5
100	100	85	55
200	100		92
300	100		95



【0062】次に、比較のためプラズマのみによる分解率を求めるため、実施例1と同じガス条件で放電プラズマ反応器を通過後の排ガスの $\text{NF}_3$ 濃度を測定して分解率を計算したところ表1に併記したように85%であった(比較例1)。さらに比較のため、プラズマを放電させない状態で触媒のみの効果を見るために実施例6と同様のガス条件と触媒温度で分解させ、分解率を求めたところ、表1に併記したように本発明に比べて低い値となった(比較例2)。なお、いずれの条件でも $\text{NO}_x$ の副生は少なく、20ppm以下であった。

【0063】以上の結果、本発明によれば、 $\text{NF}_3$ ガスに対しても高い分解率を得るために有効であり、触媒温度として常温～300℃での有効性が明らかであった。

【0064】尚、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0065】例えば、本発明のフロン類の分解方法および分解装置は、前述の半導体プロセス等のみに適用されるものではない。冷媒、洗浄剤、発泡剤、エアゾール等のプロセスに大量に使用されているフロン類の回収、無害化に、本発明が適用できることは言うまでもない。

【0066】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、プロセスより排出される排ガス中に含まれるフロン類のほぼ全量を酸化還元分解して無害化することができ、有害ガスの排出量を著しく低減できると共に安全性を確

保してフロン類の分解処理能力の向上を図ることができる。また、従来の各種フロン類分解処理方法と比較して設備費もランニングコストも低減化し、フロン類分解処理のコストダウンを図ることもできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のフロン類分解装置の構成例を示す概要図である。

【図2】放電プラズマ反応器の構成例を示す概要図である。

10 【図3】触媒反応器の構成例を示す概要図である。

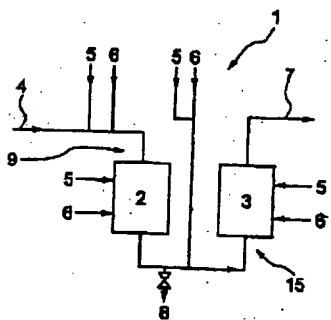
【図4】本発明のプラズマ・触媒反応器の別の構成例を示す概要図である。

【図5】従来の揮発性有害物質のプラズマ分解装置の構成例を示す概要図である。

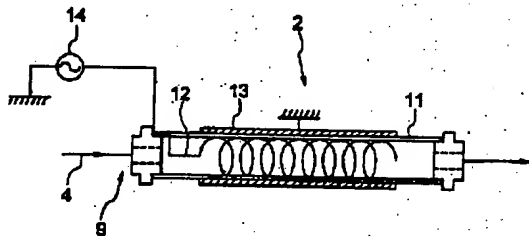
【符号の説明】

1、1a…フロン類分解装置、2…放電プラズマ反応器、3…触媒反応器、4…排ガス導入管、5…酸素導入管、6…水素導入管、7…浄化ガス排出管、8…中間サンプリングポート、9…放電プラズマ反応器入口側、11…アルミナ反応管、12…コイル電極、13…接地電極、14…高圧交流電源、15…触媒反応器入口側、21…触媒、22…加熱ヒータ、23…断熱材、24…触媒容器、30…プラズマ・触媒反応器、31…触媒層、51…内部電極、52…外部電極、53…多孔質吸着剤、54…強誘電物質、55…電源、56…テフロン製キャップ、57…押え板(孔あり)、58…Oリング、59…プラズマ処理室。a…排ガス流入方向、b…浄化ガス排出方向。

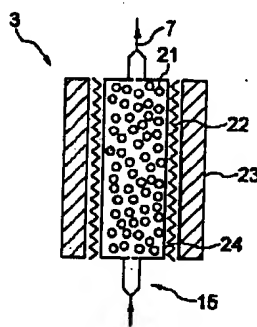
【図1】



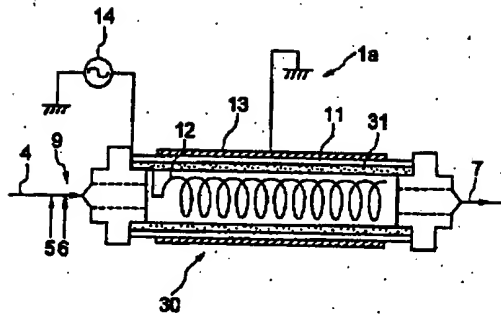
【図2】



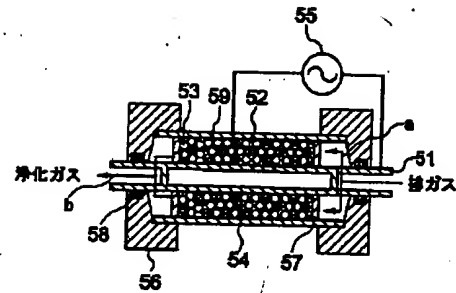
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.7

C07C 19/08

19/10

識別記号

FI

C07C 19/10

B01D 53/36

メモコード(参考)

ZABG